

INV  
22-9-18

Japan Patent Office  
Public Patent Disclosure Bulletin

Public Patent Disclosure Bulletin No.: 55-154925

Public Patent Disclosure Bulletin Date: December 2, 1980

Request for Examination: Made

Number of Inventions: 1

Total Pages: 3

Int. Cl. <sup>3</sup> Nos.	Identification Code	Internal File
C 07 C 19/08		7118-4H
17/38		7118-4H

---

Title of Invention:	Method of purifying tetrafluoromethane gas
Patent Application No.:	54-62867
Patent Application Date:	May 22, 1979
Inventor:	Kazuo Takeuchi 16 Ichigaya Hachiman-cho, Tokyo
Shinjuku-ku,	
"	Susumu Kurihara 6-1-23 Kashiwa-cho, Shiki-shi
"	Yoshihira Nakane 3-46-11 Denenchofu, Ota-ku, Tokyo
Applicant:	Rikagaku Kenkyusho 2-1 Hirozawa, Wako-shi

**Agent:**  
**(and 4**

**Minoru Nakamura, Patent Attorney**  
**others)**

## **Specifications**

### **1. Title of Invention:**

**Method of purifying tetrafluoromethane gas**

### **2. Claims:**

- (1) A method of purifying tetrafluoromethane gas, characterized in that a laser is shown on the tetrafluoromethane gas and the fluorine compounds are separated.**
- (2) A method of purifying tetrafluoromethane gas in accordance with Claim (1), characterized in that the aforementioned fluorine compounds are  $\text{CF}_3\text{Cl}$  and/or  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .**
- (3) A method of purifying tetrafluoromethane gas in accordance with Claim (1), characterized in that helium or argon, etc., is added to the aforementioned tetrafluoromethane gas as a buffer gas.**
- (4) A method of purifying tetrafluoromethane gas in accordance with Claim (1), characterized in that hydrogen, chlorine, etc., are added to the aforementioned tetrafluoromethane gas as acceptors.**
- (5) A method of purifying tetrafluoromethane gas in accordance with Claim (1), characterized in that the fluorine compounds produced by the laser reaction are separated by adsorption or distillation.**

### **3. Detailed Explanation of Invention:**

**This invention concerns a method of purifying tetrafluoromethane gas ( $\text{CF}_4$ ).**

**In recent years, with the progress of semiconductor production techniques, integrated circuits, such as ultra-LSI, have come to be**

produced by the dry etching method using gas plasma.

$\text{CF}_4$  is used as an etching gas in this method. In the process of producing  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ , etc., come to be contained in it as impurities. Among these,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  is contained in crude  $\text{CF}_4$  in the proportion of several percent to more than 10%, and if it remains in the  $\text{CF}_4$  it obstructs stable etching.

Up to now, the  $\text{CF}_3\text{Cl}$  and  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  in the  $\text{CF}_4$  have been removed by the distillation method. However, this method requires a low-temperature, high-pressure atmosphere, and in cases in which the  $\text{CF}_3\text{Cl}$  concentration is 1% or less, a high flow rate is required, which in turn requires a large quantity of energy. For plasma etching,  $\text{CF}_4$  with a purity of about 99.99% or higher is desirable, but the proportion of the expense of the purification of  $\text{CF}_4$  by the distillation method in its cost becomes very high as the purity is raised.

Theoretically, it is also possible to remove  $\text{CF}_3\text{Cl}$  by adsorption, but since it is similar to  $\text{CF}_4$  in its chemical properties, no suitable adsorbants have been discovered, and there are no prospects at present for developing this method industrially.

The purpose of this invention is to purify large quantities of  $\text{CF}_4$  to high degrees of purity in a simple manner.

This purpose can be accomplished by shining a laser on the tetrafluoromethane gas containing  $\text{CF}_3\text{Cl}$  and  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , absorbing the photons in the fluorine compounds, and bringing about a chemical reaction, after which the reaction products produced are removed.

The method of purifying tetrafluoromethane gas  $\text{CF}_4$  by means of this invention will be explained with reference to Fig. 1. In Fig. 1, 2 is a tube-type laser reactor. The laser 1 is, for example, a  $\text{CO}_2$  TEA-type pulse laser; it shines in the horizontal direction in the reactor 2. 5 is multiple reflecting mirror; its purpose is to make the use of the laser light more

effective by reflecting back the transmitted laser light.

The crude  $\text{CF}_4$  gas which enters the reactor 2 from the opening 3 contains  $\text{CF}_3\text{Cl}$  at several percent to more than 10%; it flows in the same direction as the direction the laser light shines, or in the opposite direction. If a suitable linear speed is selected for the crude  $\text{CF}_4$  gas, the gas receives the necessary number of laser pulses during its residence time in the reactor, and it is then released from the outlet 7.

In the reactor, the  $\text{CF}_3\text{Cl}$  is transformed to  $\text{C}_2\text{F}_6$ , etc., primarily by the reactions

Both of these products have properties considerably different from those of  $\text{CF}_4$ ; therefore, they can be easily separated by means of an ordinary separation device 6. This separation device 6 may be a distillation device, a flash separator, or an adsorption/distillation device.

If a second gas, such as  $\text{H}_2$ , He, or Ar, is added to the  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , the rate of the reaction due to the laser light is increased. These gases act as buffers or acceptors.

For example, if  $\text{H}_2$  is added at 10 torr to 1 atm of the crude  $\text{CF}_4$ , containing 60 torr  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , the conversion rate dA per pulse reaches as much as 10%. In order to decrease this 7.9%  $\text{CF}_3\text{Cl}$  to 0.01%, a conversion rate of 99.9% ( $7.9/7.9-0.01$ ) is required. From the relationship  $1-\exp(-dAt) = 0.999$ ,  $t=69$ ; a 7.9% impurity can be reduced to 0.01% with only 69 pulses.

To produce 99.99%  $\text{CF}_4$  from crude  $\text{CF}_4$  containing 7.9%  $\text{CF}_3\text{Cl}$  at the rate of 20 tons per year, it is necessary to treat 0.05 g  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , contained in 0.6 g crude  $\text{CF}_4$ , per second. The operating pressure used is 1

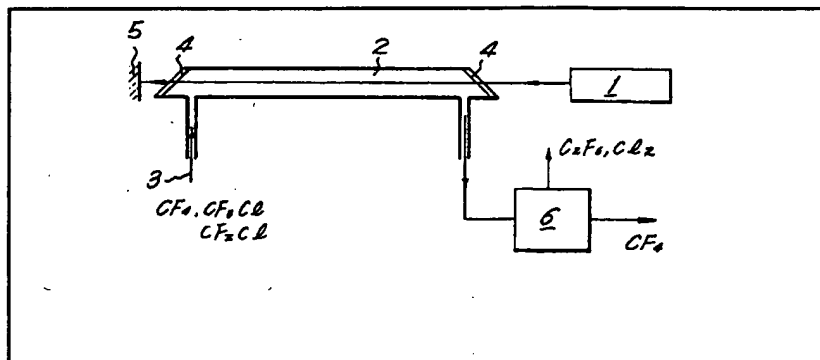
atmosphere, and the temperature used is a normal temperature. If the volume flow rate of the crude  $\text{CF}_4$  is assumed to be  $134 \text{ cm}^3/\text{sec}$ , and the cross sectional area of the reactor is  $100 \text{ cm}^2$ , the linear speed will be  $1.34 \text{ cm/sec}$ . In this case, the rate of repetition of the laser is, for example,  $2 \text{ Hz}$ , and the tube length used is  $45 \text{ cm}$ .

In this way, this invention makes it easy to obtain a highly pure  $\text{CF}_4$  by using a reactor and a small-scale laser.

#### **4. Simple Explanation of Drawings:**

Fig. 1 shows an explanatory drawing of the method of purifying tetrafluoromethane gas of this invention. In the drawing, 1: laser, 2: tube-type reactor, 3: gas inlet; 4: optical window; 5: mirror; 6: separation device; 7: gas outlet.

**Fig. 1**



## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—154925

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 19/08  
17/38

識別記号 庁内整理番号  
7118—4H  
7118—4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月2日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

## ⑭ 四フッ化メタンガスの精製方法

志木市柏町6-1-23

⑮ 特 願 昭54—62867

⑯ 発 明 者 中根良平

⑰ 出 願 昭54(1979)5月22日

東京都大田区田園調布3丁目46  
の11

⑱ 発 明 者 武内一夫

⑰ 出 願 人 理化学研究所

東京都新宿区市谷八幡町16

和光市広沢2番1号

⑱ 発 明 者 栗原修

⑱ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

## 明 細 書

1. 発明の名称 四フッ化メタンガスの精製方法

2. 特許請求の範囲

1) 四フッ化メタンガスにレーザを照射してフッ素化合物を分離することを特徴とする四フッ化メタンガスの精製方法。

2) 前記のフッ素化合物が  $CF_3Cl$  及び又は  $CF_2Cl_2$  であることを特徴とする特許請求の範囲の1項に記載の方法。

3) バッファガスとしてヘリウム又はアルゴン等を前記の四フッ化メタンガスに加えることを特徴とする特許請求の範囲の1項に記載の方法。

4) アクセプターとして水素、酸素等を前記の四フッ化メタンガスに加えることを特徴とする特許請求の範囲の1項に記載の方法。

5) レーザ反応によつて生成したフッ素化合物を吸着又は蒸留によつて分離することを特徴とする特許請求の範囲の1項に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は四フッ化メタンガス ( $CF_4$ ) の精製方法に関するものである。

近年、半導体製造技術の向上にともない、ガスプラズマを使用したドライエッチング法による超LSI等の集積回路の製造が行われるようになってきた。

このエッチングガスとしては  $CF_4$  が使用される。 $CF_4$  には製造工程上不純物として  $CF_3Cl$ 、 $CF_2Cl_2$ 、 $CO$  等が含まれている。なかでも  $CF_3Cl$  は粗製の  $CF_4$  に数%〜十数%含まれておりこのままでは安定したエッチングに障害となる。

従来この  $CF_4$  中に含まれる  $CF_3Cl$ 、 $CF_2Cl_2$  は蒸留法によつて除去されていた。しかし蒸留法は低温、高圧雰囲気を要し、かつ  $CF_3Cl$  が1%以下の所では高い還流比を必要とするため多大のエネルギーが必要である。プラズマエッチング用の  $CF_4$  の純度は99.99%程度以上がのぞましいが蒸留法では純度を高める程  $CF_4$  の価格に占める精製費は著しく大きくなる。

又吸着による  $\text{CF}_3\text{Cl}$  の除去も理論的には可能であるが化学的性質が  $\text{CF}_4$  と類似しているため適当な吸着剤は発見されておらず、現在のところ工業化される見込みはない。

本発明の目的は大量の  $\text{CF}_4$  を簡単に高純度精製することである。

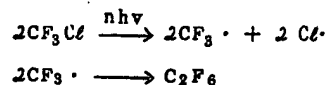
この目的は本発明に従つてフッ素化合物  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  を含む四フッ化メタンガスにレーザーを照射してフッ素化合物に光子を吸収させて化学反応を起しさせそれにより生じた反応生成物を除去する事により達成される。

オノ図を参照して本発明による四フッ化メタンガス  $\text{CF}_4$  の精製方法を説明する。オノ図で2は管型レーザー反応器である。レーザー1は例えば  $\text{CO}_2\text{TEA}$  型パルスレーザーで、反応器2の軸方向にレーザーを照射する。5は多重反射鏡で透過レーザー光を更に折り返してレーザー光を有効に使用するためのものである。

入口3から反応器2に入る粗製の  $\text{CF}_4$  ガスは  $\text{CF}_3\text{Cl}$  を数%〜10数%含んでおり、レーザーの

照射方向と同方向又は反対方向に流す。粗製  $\text{CF}_4$  ガスの線速度を適当に選べば、反応器中の滞留時間中に必要なレーザーパルス数をガスが受けて、その後出口7から出て行く様にする。

反応器中では主として、



の反応によつて  $\text{CF}_3\text{Cl}$  は  $\text{C}_2\text{F}_6$  の物質に変換される。その他  $\text{CF}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  等が生成する。

このいずれの生成物を  $\text{CF}_4$  とは物性値がはるかに異なるので、通常の分離装置6により容易に分離できる。分離装置6は蒸留装置でもフラッシュ分離又は吸着蒸留でもよい。

$\text{H}_2$  や  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$  等のオニのガスを  $\text{CF}_3\text{Cl}$  に加えるとレーザー光による反応速度が増大する。これらのガスはバッファとしてもしくはアクセプターガスとして働く。

例えば60torrの  $\text{CF}_3\text{Cl}$  を含む1atmの粗  $\text{CF}_4$  に  $\text{H}_2$  を10torr添加すれば、1パルス当りの転化率dAは10%

3

4

にも達する。この7.9%の  $\text{CF}_3\text{Cl}$  を0.01%迄減少するためには99.9%  $\left(\frac{7.9-0.01}{7.9}\right)$  の転化率を要する。 $1 - \exp(-d_A t) = 0.999$  より  $t = 69$  となり、わずか69パルスで7.9%の不純物を0.01%まで下げる事ができる。

7.9%の  $\text{CF}_3\text{Cl}$  を含む粗製  $\text{CF}_4$  から99.99%の  $\text{CF}_4$  を年間20ton生産するとすれば、一秒間に0.6gの粗製  $\text{CF}_4$  中に含まれる  $\text{CF}_3\text{Cl}$  を毎秒0.05g処理する必要がある。操作圧力を1気圧、温度を常温とする。粗製  $\text{CF}_4$  体積流量を  $134 \text{ cm}^3/\text{sec}$  とすれば反応器の断面積を  $100 \text{ cm}^2$  として線速度  $1.34 \text{ cm}/\text{sec}$  となる。この場合レーザーの繰返し速度は例えば2Hzにとり、管長は45cmのものを使用する。

この様に本発明によれば、反応器と小規模なレーザーを使用して高純度の  $\text{CF}_4$  を容易に得る事ができる。

#### 4 図面の簡単な説明

オノ図は本発明による四フッ化メタンガスの精製方法の説明図である。(図中1:レーザー、

2:管型反応器、 3:ガス入口、 4:光学窓、 5:鏡、 6:分離装置、 7:ガス出口)



第1図

